

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-161089

(43)Date of publication of application : 23.06.1989

(51)Int.Cl.

C10G 67/14
C10G 67/04
C10M101/02
C10M177/00
// C10N 20:00
C10N 20:02
C10N 30:00
C10N 30:08
C10N 40:00
C10N 70:00

(21)Application number : 62-318961

(71)Applicant : KIYOUSEKI SEIHIN GIJUTSU
KENKYUSHO:KK

(22)Date of filing : 18.12.1987

(72)Inventor : KAIMAI TAKASHI
KUSAYANAGI SANPO

(54) PRODUCTION OF REFRIGERATOR OIL

(57)Abstract:

PURPOSE: To advantageously prepare a refrigerator oil having excellent low- temp. characteristics, by hydrotreating a deasphalted oil derived from a paraffin base crude oil or a mixed base crude oil, dewaxing the deasphalted oil, conducting solvent extraction of the dewaxed oil to obtain an extract oil, and treating the extract oil with an adsorbent.

CONSTITUTION: A lubricating oil fraction collected from a paraffin base crude oil or a mixed base crude oil, or a deasphalted oil obtd. by deasphalting the aforesaid crude oil is hydrotreated or extracted and then hydrotreated (first step). The hydrotreated oil is dewaxed (second step). The dewaxed oil is extracted with a solvent having a selective affinity for an arom. hydrocarbon (e.g., furfural or phenol) to collect an extract oil having a fluid point of -30° C or below and an n-d-M ring analysis value (%) CA of 10 or more (third step). This extract oil is adsorbed on a solid adsorbent (e.g., activated clay) (fourth step). Thus it is possible to advantageously prepare a refrigerator oil having excellent low temp. characteristics which has been prepared in the art with great difficulty.

1/4

⑬ 日本国特許庁(JP) ⑭ 特許出願公開
⑫ 公開特許公報(A) 平1-161089

⑤ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ③ 公開 平成1年(1989)6月23日
C 10 G 67/14 8519-4H
67/04 8519-4H
C 10 M 101/02
177/00 7921-4H※審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

④ 発明の名称 冷凍機油の製造方法

② 特 願 昭62-318961

② 出 願 昭62(1987)12月18日

⑦ 発 明 者 開 米 貴 埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号 株式会社共石製品技術研究所内

⑦ 発 明 者 草 柳 散 歩 埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号 株式会社共石製品技術研究所内

① 出 願 人 株式会社共石製品技術研究所 東京都港区赤坂1丁目12番32号 アーク森ビル14階

② 代 理 人 弁理士 宮田 広豊
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

冷凍機油の製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) パラフィン基原油又は混合基原油から採取した潤滑油留分もしくは上記原油を脱れき処理して得られた脱れき油を、水素化处理するか又は溶媒抽出処理と水素化处理する第1工程、該水素化处理油を脱ろう処理する第2工程、該脱ろう油を芳香族炭化水素に対し選択的に親和性を有する溶媒で溶媒抽出処理して流動点-30℃以下n-d-H 環分析値% C₁₀以上のエキストラクト油を採取する第3工程、該エキストラクト油を吸着処理する第4工程よりなることを特徴とする冷凍機油の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、パラフィン基原油又は混合基原油から低温特性に優れた冷凍機油を製造する方法に関

する。

従来の技術とその問題点

フロン R-12、R-22、R-502 などの冷媒下で用いる冷凍機油では、-30~-60℃のごとき低流動点とフロンとの良好な低温相溶性を兼ね備えていることが必要であり、特に R-22 や R-502 のような油に溶解し難いフロンを良好に溶解する高芳香族基油が必要となる。

従来、上述したような性能を具有する冷凍機油は、ナフテン基原油から製造されたり、アルキルベンゼンなど高芳香族合成油が使用されてきたが、最近におけるナフテン基原油の入手の困難さ、又合成油が高価格であることからパラフィン基原油又は混合基原油から上述の高芳香族性と流動点-30℃以下の性能を有する冷凍機油を製造する技術の確立が要望されるようになったが、未だ満足し得る技術の提案も見当たらない。

なお、一般に潤滑油留分を苛酷な条件下で水素化精製処理と脱ろう処理した場合、流動点約-10

～30℃及びn-d-H 環分析値% C。約4～8程度の基油が得られるものの、それ以下の低流動点を有し、しかも芳香族性の高いものを得ることは實際上困難である。因に、ナフテン基原油から製造される冷凍機油について、40℃での粘度が10～100cstのものがn-d-H 環分析値% C。2～14、流動点-37.5℃程度の性状を有することが知られている。

発明が解決しようとする課題

本発明は、上述した従来技術における問題点を踏みなされたものであつて、入手が容易なパラフィン基原油又は混合基原油から優れた低温特性、具体的には流動点-30℃以下、好ましくは-35℃以下及び n-d-H 環分析値% C。10以上、好ましくは15以上の性状を有する冷凍機油を効率的に製造するための方法を提供することを課題とする。

以下本発明を詳しく説明する。

発明の構成

本発明の特徴は、パラフィン基原油又は混合基

記蒸留残油をプロパン等を用いて脱れきした脱れき油を原料とする。また、必要に応じ、上述のようにして得られた留分又は脱れき油を更に蒸留して粘度レベルを細く変化させたもの、例えば40℃での粘度を5～500cstにしたものから所望の粘度のものを適宜選択して用いる。

本発明は、上記原料油を以下に示す手順により精製処理することにより、目的の冷凍機油を得るものである。

本発明では、第1工程で原料油を水素化処理するか又は水素化処理と溶媒抽出処理して水素化油又は水素化ラフィネート油を得る。

ここで水素化と溶媒抽出の各処理を併用して行う場合それらの処理順序はいずれを先に行つてもよいが、さきに溶媒抽出処理を行つて抽出油を分離したものを水素化処理するほうが水素化処理のための油量が少なくすむので実用的である。

上記水素化処理に際しては公知の水素化精製用触媒、例えば Ni、Co、Mo、W、Ti、V 等の1種

原油から採取した潤滑油留分もしくは上記原油を脱れき処理して得られた脱れき油を、水素化処理するか又は溶媒抽出処理と水素化処理する第1工程、該水素化処理油を脱ろう処理する第2工程、該脱ろう油を芳香族炭化水素に対し選択的に親和性を有する溶媒で溶媒抽出処理して流動点-30℃以下n-d-H 環分析値% C。10以上のエキストラクト油を採取する第3工程、該エキストラクト油を吸着処理する第4工程からなる冷凍機油の製造方法にある。

課題を解決するための手段

本発明において用いる原油は、中東、中国、東南アジアで採油されるパラフィン基原油又は混合基のものであつて、本発明ではこれらの原油から採取される潤滑油留分又は該原油を脱れきした脱れき油を潤滑油基油の原料として使用する。すなわち、上記原油の常圧蒸留残油を減圧蒸留して採取したり、例えば沸点約250～約400℃、約350～約500℃並びに約450～約650℃の各留出油又は上

又は2種以上の約0.1～約10wt%をシリカ、アルミナ、シリカアルミナ等の担体に担持させたものを用い、水素圧約30～150kg/cm²(G)、温度約300～約450℃、液空間速度0.2～5hr⁻¹で原料油と接触させて行い、実際には得られる水素化油の硫黄分が1wt%以下、好ましくは0.5wt%以下となるような条件を選択して行うとよい。また、溶媒抽出処理と水素化処理を併用して行う場合は、フルフラール、フェノール、N-メチル-2-ピロリドン等の公知の溶媒を用い、40～80℃の温度に原料油と接触させてラフィネート部分を採取し、脱溶媒してラフィネート油を得、このラフィネート油を上述のようにして水素化処理するとよい。

このようにして得られた水素化油又は水素化ラフィネート油は、第2工程として脱ろう処理に供する。溶剤脱ろうでは、アセトン又はメチルエチルケトン／トルエンの混合溶剤を上記水素化油又は水素化ラフィネート油と2/1～3/1の容量比に混合したものを-10～-20℃、必要に応じ

-20℃以下まで冷却し、析出するワックスを濾過して油から分離して脱ろう油を採取する。

ここで得られる脱ろう油の流動点は-10~-20℃の範囲のものを選択するとよいが、実際には目的とする潤滑油基油の用途に応じ、上記流動点を決定するとよく、したがって、-20℃以下に設定してもよい。しかし、この脱ろう油について行われる次に述べる溶媒抽出処理により、得られるエキストラクト油の流動点が予期以上に大巾に低下するので、上記脱ろう処理段階で油の流動点を大巾に低下させ得るために苛酷な脱ろう条件を設定する必要はない。

本発明では、上述のごとくして脱ろうした油を、第3工程として芳香族炭化水素に対し選択的に親和性を有する溶媒を用いて抽出処理して、エキストラクト油を採取する。上記抽出溶媒としては、フルフラール、フェノール、N-メチルピロリドン为例し得、これらは単独でも2種以上混合しても用いられる。

記一連の工程で処理すると、n-d-H 環分析値% C、10以上、更には15~50の性状のものが、苛酷な水素化や苛酷な脱ろう処理を行うことなく得られるのである。

上記溶媒抽出処理により得られる上記エキストラクト油を活性白土等の固体吸着剤を用いて固体吸着精製する第4工程により、窒素成分が除去されて色相が一層安定したものが得られる。なお、上記溶媒抽出処理でエキストラクト部分と同時に得られるラフィネート油は通常の精製処理することにより、モーターオイルなど、汎用の潤滑油基油として用いることができる。

叙上のとおり、本発明は、原料油に水素化処理又は溶媒抽出処理と水素化処理を行つた後、得られる油に脱ろう処理を行い、次いで溶媒抽出処理を行うことにより、低温特性に優れた高芳香族基油を得ることに成功したものであつて、このような一連の工程から成る処理を採用せずに、上記脱ろう処理に先立つて溶媒抽出処理を行い、次いで

この溶媒を用いて脱ろう油を抽出処理するには、脱ろう油と溶媒を60~120℃の温度に溶媒/油比(容量比) 1/1~3/1で接触させるとよく、本発明ではこの接触により得られるエキストラクト部分を回収し、脱溶剤してエキストラクト油として採取する。ここで、エキストラクト油の収率が5~30vol%、好ましくは5~25vol%になるように抽出条件を選定するのが目的の流動点-30℃以下とする上で望ましい。

上記溶媒抽出処理により、流動点の非常に低いエキストラクト油が得られる。例えば、流動点が-10~-15℃の脱ろう油を溶媒抽出処理する場合、-30~-60℃の流動点のエキストラクト油が容易に得られるようになる。

このように溶媒抽出処理による流動点の低下は、予め脱ろう処理(第2工程)した後に特定の溶媒で抽出処理し、エキストラクト油を採取する(第3工程)ことからなる一連の工程で処理することによりはじめて達成し得るものである。更には上

得られたエキストラクト油について溶剤脱ろう処理を行う順序では、脱ろう処理に際しての濾過操作中に目詰りを起して析出したワックスの濾過分離に支障を来し、その場合少量のワックスが油の方へ移行して流動点降下を阻害するため、前述したごとき低い流動点の油を得ることは不可能となるのである。

なお、本発明の方法で得られる冷凍機油は、これ自身単独で冷凍機油として使用できるのは当然であるが、従来公知の方法で得られる鉱油系冷凍機油を混合しても使用できる。又、アルキルベンゼン等の合成油を混合しても良い。又、一般に使用されている酸化防止剤、塩酸捕捉剤、消泡剤等の添加剤を添加しても良い。

以下に実施例及び比較例により、本発明及びその効果を具体的に説明する。

実施例 1

アラビアンライト原油を常圧蒸留した常圧蒸留残油を減圧蒸留し、沸点 250~400℃の留出油A

特開平 1-161089 (4)

と 340~520℃の留出油 B と 400~650℃の留出油 C を採取し、それぞれ原料油とした。

上記留出油 A を添付の第 1 図に示す工程図に従つて下記操作により、順次精製処理を行つた。

まず留出油 A を、Co-Mo 系水素化処理用触媒を充填した高压水添装置に、水素圧 100kgf/cm²(G)、温度 360~370℃の条件下に液空間速度 (LHSV) 1.0 hr⁻¹で供給して水素化処理し、硫黄分 0.1wt% の水素化処理油 A を得た。

次いで、上記水素化油 A にトルエン/メチルエチルケトン (50/50 容量比) の混合溶剤を油 1 容量部に対し 2 容量部加え、-30℃に冷却して半時間放置後、析出したワツクス分を濾布で濾過し、脱ろう油 A を採取した。得られた脱ろう油 A の流動点は-15℃であつた。次に、回転板式向流接触抽出装置を用いて、上記脱ろう油 A 1 容量部に対しフルフラール 2 容量部を加え、温度 60~80℃で溶媒抽出処理を行い、エキストラクト部分とラフィネート部分をそれぞれ採取し、エキストラクト

部分からフルフラールを減圧蒸発分離してエキストラクト油 A を採取した。得られたエキストラクト油 A の脱ろう油に対する収率は 15vol%であつた。

次いで、このエキストラクト油 A に活性白土 2.5wt%加えて攪拌して吸着処理を行い、目的の冷凍機油 A を得た。

該油の性状は表 1 に示すとおりである。なお、参考として前記脱ろう油 A の性状も併せて示した。

表 1

性 状		冷凍機油 A	脱ろう油 A
比 重		0.9454	0.8704
流 動 点 (℃)		-47.5	-15.0
粘 度 (40℃、cst)		9.4	8.4
硫 黄 分 (wt%)		0.09	0.02
窒 素 分 (ppm)		14	2
n-d-M 炭分析値%	C _A	44.5	14.6
	C _w	11.7	25.1
	C _r	43.8	60.3

実施例 2

実施例 1 に示した留出油 B 及び留出油 C を、添付の第 2 図に示す工程に従つて下記操作により、それぞれ精製処理を行つた。

各留出油を、回転板式向流接触抽出装置を用い、油 1 容量部当りフルフラール 2.0 容量部を加え、60~80℃の温度でそれぞれ抽出処理し、そのラフィネート部分を採取し、減圧下に脱溶剤してラフィネート油 B と C を得た。

次いで、実施例 1 に記載したと同じ触媒を充填した水添装置を用い、水素圧 100kgf/cm²(G)、温度 370~375℃(ラフィネート油 B の場合)、380~385℃(ラフィネート油 C の場合)でそれぞれ水素化処理を行い、硫黄分 0.1wt%の水素化ラフィネート油 B と C を得た。

次に、各水素化ラフィネート油を実施例 1 に記載したと同様の手順で脱ろう処理し、流動点-15℃の脱ろう油 B と C を得た。得られた各脱ろう油に脱ろう油 1 容量部当りフルフラール 2.5 容量部を

加え、実施例 1 に記載したと同様の抽出装置を用い、温度 80~100℃で抽出処理を行い、エキストラクト部分とラフィネート部分に分離し、エキストラクト部分を脱溶剤してエキストラクト油 B とエキストラクト油 C を採取した。

得られた各エキストラクト油の脱ろう油に対する収率は、B 油で 7.0 vol%、C 油で 12.0 vol%であつた。

次いで、各エキストラクト油に対し活性白土 5.0 wt%添加して吸着処理を行い、冷凍機油 B 及び C を得た。これらの性状は表 2 に示すとおりである。

表 2

性 状	脱ろう油 B	脱ろう油 C	冷凍機油 B	冷凍機油 C
比 重	0.8656	0.8856	0.9007	0.9287
流 動 点 (℃)	-15.0	-15.0	-35.0	-30.0
粘 度 (40℃, cst)	26.7	90.2	34.34	128.4
硫 黄 分 (wt%)	0.11	0.12	0.15	0.33
窒 素 分 (ppm)	12	49	25	94
n-d-H 炭分析値 % C _a	6.8	8.7	15.1	20.9
C _w	25.6	24.3	28.9	24.9
C _p	67.6	67.0	56.1	54.1

次に、本発明による一連の工程処理を採用せず
に、処理順序を変えて精製した場合を比較例とし
て示す。

比較例

実施例 1 により水素化処理した水素化油 A を、
回転板式向流接触抽出装置を用いて、実施例 1 に
記載したと同様の手順により溶媒抽出処理し、得
られたエキストラクト部分から脱溶媒してエキス
トラクト油を採取した。ついでこのエキストラク
ト油に、トルエン/メチルエチルケトン (50/50
容量比) の混合溶媒を油 1 容量部に対し 2 容量部
加え、-30℃に冷却して半時間放置後、析出した
ワックス分を濾布で濾過して脱ろう油 A' を得た。
この脱ろう油 A' に活性白土 5.0wt% 加え吸着処
理を行つて、冷凍機油 A' を得た。

得られた基油 A' のの性状は表 3 に示すとおり
である。

表 3

性 状	冷凍機油 A'
比 重	0.9431
流 動 点 (℃)	-15.0
粘 度 (40℃, cst)	9.2
硫 黄 分 (wt%)	0.08
窒 素 分 (ppm)	12
n-d-H 炭分析値 % C _a	41.5
C _w	12.3
C _p	46.2

実施例 3

実施例 1 及び 2 で得られた冷凍機油 A、B 及び
C 並びに比較例で得た冷凍機油 A' をそれぞれ用
い、冷凍機油としての機能上の特性を測定した結
果を表 4 に示す。

参考としてナフテン基原油を用いた冷凍機油に
ついても同様にして測定した結果を表 4 に併せて
示す。

表 4

冷凍機油 特性	本 発 明			参 考 例 市販油	比較例 A'
	A	B	C		
流動点 (℃)	-47.5	-35.0	-30.5	-37.5	-20.0
粘度指数	3	62	42	-10	5
全酸価 (mg KOH/g)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
ワックス点 (℃)	-70	-60	-60	-57.5	-30
粘度 (40℃, cst)	9.4	34.3	128.4	29.3	9.2
脱溶媒温度 (℃)					
油 : 溶媒	2 : 8	-23	-3	-11	-36
6 : 4	-50	-33	-13	-31	-41
8 : 2	-70.1	-47	-22	-58	-60
(冷媒 R-22)					
n-d-H 炭分析値 % C _a	44.5	15.1	20.9	13.8	41.5

発明の効果

上掲の表 1～表 2 にみられるとおり、本発明によると、脱ろう油の流動点が -15°C の場合に、溶媒抽出することにより得られる冷凍機油の流動点は $-30\sim-50^{\circ}\text{C}$ に低下し、所望の低温流動性の油が得られ、R-22冷媒との相互溶解性を示す臨界溶解温度は極めて低温であつて、フロンとの相溶性に優れていることが表 4 からわかる。これに対し、本発明の方法によらない比較例で得られた基油ではフロンとの相溶性には優れているものの、流動点、フロツク点が市販油に比べても非常に高く、冷凍サイクルに使用された場合、膨張弁の閉塞などを引き起し使用に耐えない。

叙上のとおり、本発明によると、従来、パラフィン基又は混合基の原油からは製造困難であつた低温特性に優れた冷凍機油を有利に製造することができる顕著な利点がある。

4. 図面の簡単な説明

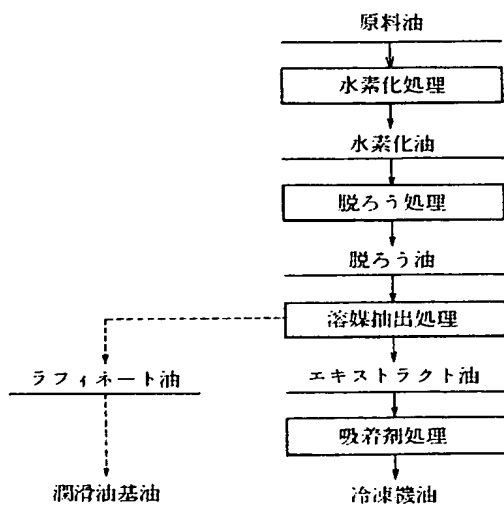
添付の第 1 図及び第 2 図は、本発明に係る冷

凍機油製造上の工程図を例示したものである。

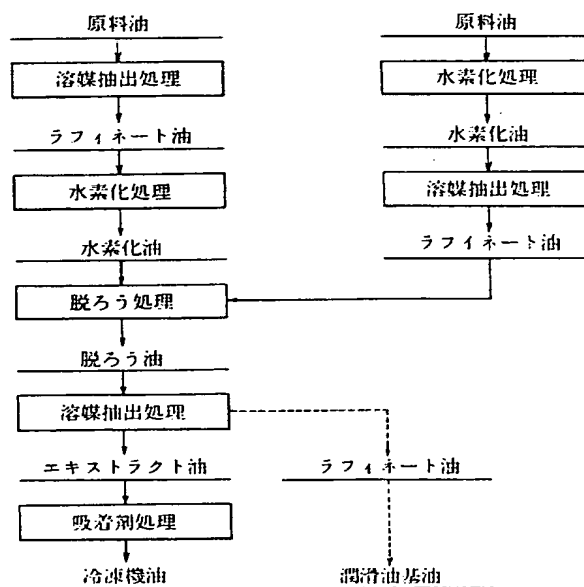
出願人 株式会社共石製品技術研究所

代理人 宮 田 広 豊

第 1 図



第 2 図



第 1 頁の続き

⑤Int. Cl.⁴
// C 10 N 20:00
20:02
30:00
30:08
40:00
70:00

識別記号

庁内整理番号
A-8217-4H
C-8217-4H
Z-8217-4H
C-8217-4H